



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 107 624
A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 83810482.6

Anmeldetag: 19.10.83

Int. Cl.³: **C 07 D 239/42**, C 07 D 239/47,
C 07 D 251/46, C 07 C 143/78,
C 07 C 149/443
// A01N47/36

Priorität: 25.10.82 CH 6202/82

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.05.84
Patentblatt 84/18

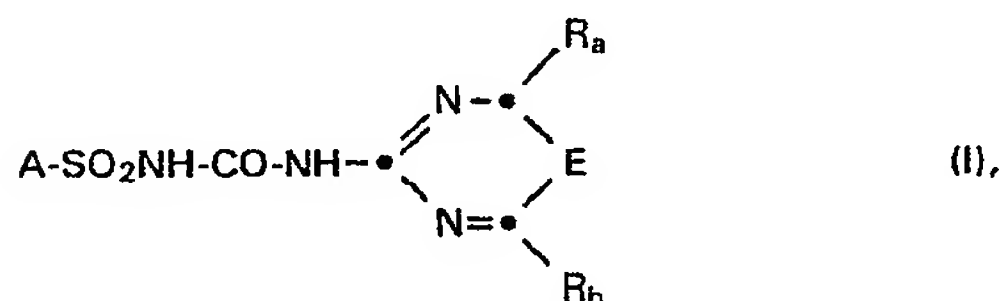
Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel
(CH)

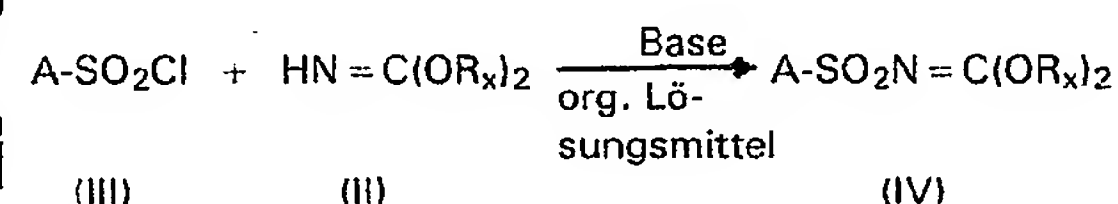
Erfinder: Kristinsson, Haukur, Dr., Kreuzackerweg 19,
CH-4103 Bottmingen (CH)
Erfinder: Töpfl, Werner, Dr., Dorneckstrasse 68,
CH-4143 Dornach (CH)

Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen und den Pflanzenwuchs regulierenden Sulfonylharnstoffen.

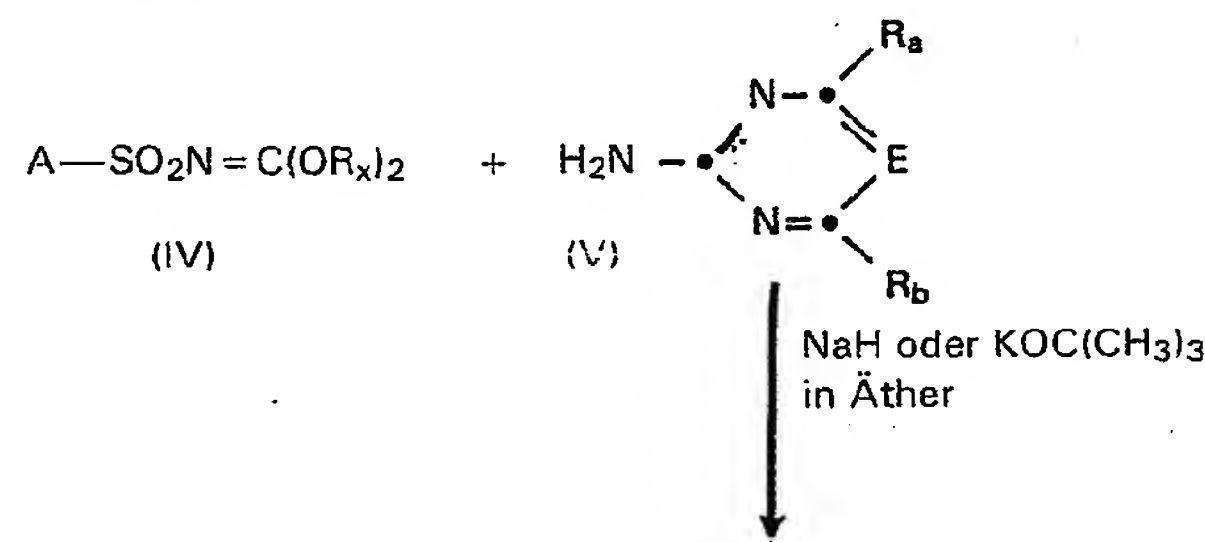
Ein neues Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen und den Pflanzenwuchs regulierenden Sulfonylharnstoffen der Formel I



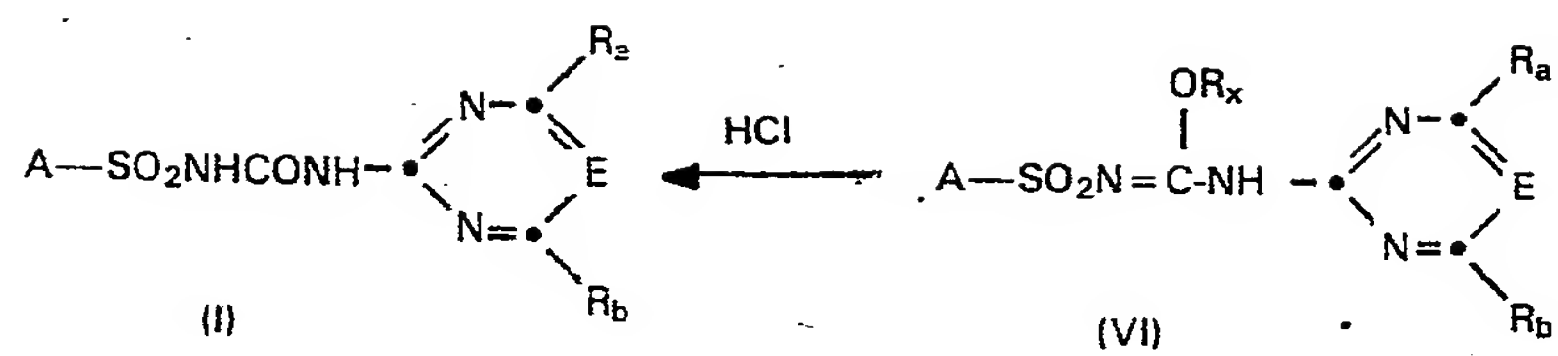
worin A einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Furan-, Thiophen oder Pyridinrest, E ein Stickstoffatom oder die Methingruppe, Ra Wasserstoff, Halogen, C₁-C₅ Alkyl, C₁-C₅ Halogenalkyl, C₁-C₅ Alkoxy, C₁-C₅ Halogenalkoxy, C₁-C₅ Alkylthio oder C₂-C₁₀ Alkoxyalkoxy und Rb dasselbe wie Ra oder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe bedeuten, sowie deren Salze, dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst einen Imidokohlensäureester der Formel II mit einem Sulfonylchlorid zum Sulfonylimidokohlensäurediester der Formel IV kondensiert



worin R einen Alkylrest bedeutet und diesen in Gegenwart eines ätherartigen Lösungsmittels in Gegenwart von Natriumhydrid oder Kalium-tert.-Butylat mit einem 2-Aminopyrimidin oder 2-Amino-1,3,5-triazin der Formel V umsetzt und den entstandenen Sulfonylisoharnstoff der Formel VI schliesslich in einem organischen Lösungsmittel mit Salzsäure zum Sulfonylharnstoff der Formel I umsetzt und diesen als solchen oder als Salz isoliert:



EP 0 107 624 A1



Die als Zwischenprodukte benötigte Sulfonylimidokohlensäurediester der Formel IV und gewisse Sulfonylisoharnstoffe der Formel VI sind neue Verbindungen. Das Verfahren hat den Vorteil, dass keine Sulfonamide als Zwischenprodukte benötigt werden.

CIBA-GEIGY AG

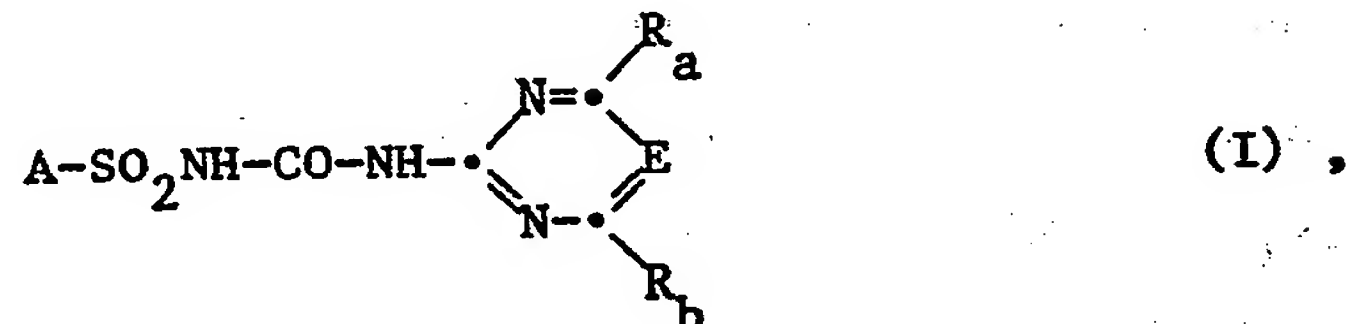
5-14164/=

Basel (Schweiz)

Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen und
den Pflanzenwuchs regulierenden Sulfonylharnstoffen

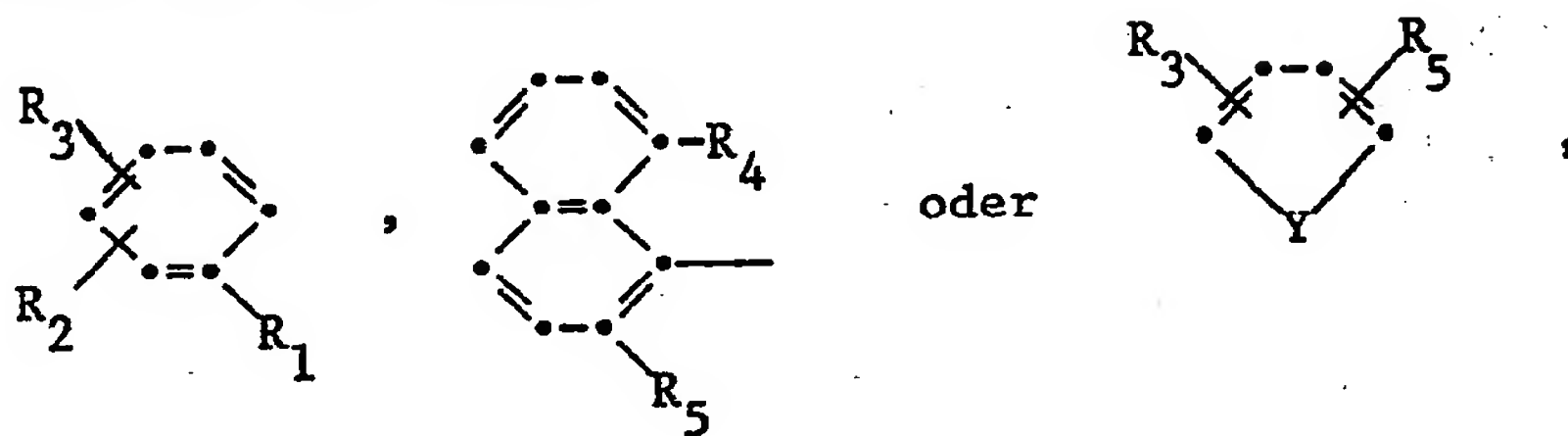
Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen und den Pflanzenwuchs regulierenden Sulfonylharnstoffen sowie neue als Zwischenprodukte hergestellte Sulfonylimido-Kohlensäureester und N-Sulfonyl-N'-triazinyl- oder pyrimidinylisoharnstoffe.

Die Sulfonylharnstoffe entsprechen der allgemeinen Formel I



worin

A einen Rest der Formeln



Y Sauerstoff, Schwefel oder $\begin{array}{c} \text{R}_6 \\ | \\ \text{-C=N-} \end{array}$,

R_1 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Trifluormethyl, $\text{C}_1\text{-C}_5$ Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_5$ Alkoxy, -COR_7 , $\text{-S(O)}_m \text{C}_1\text{-C}_5$ Alkyl, $\text{-SO}_2\text{R}_{10}$ oder XR_{11} , $\text{-OSO}_2\text{C}_1\text{-C}_5$ Alkyl,

R_2 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, $\text{C}_1\text{-C}_5$ Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_5$ Alkoxy, Trifluormethyl, $\text{C}_1\text{-C}_5$ Halogenalkoxy oder -COR_7 ,

R_3 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methoxy oder Trifluormethyl,

- R_4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1-C_5 Alkyl, Methoxy, $-COR_7$ oder $-SO_2NR_8R_9$,
- R_5 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, C_1-C_5 Alkyl, C_1-C_5 Alkoxy, Trifluormethyl, $-S(O)_m C_1-C_5$ Alkyl, $-COR_7$, $-SO_2NR_8R_9$,
- R_6 Wasserstoff, Fluor, Methyl, Methoxy,
- R_7 Wasserstoff C_1-C_5 Alkyl, C_1-C_5 Halogenalkyl, C_1-C_5 Alkoxy, C_1-C_5 Halogenalkoxy, C_2-C_{10} Alkoxyalkoxy, C_3-C_5 Alkenyloxy, C_3-C_5 Alkinyloxy, Phenoxy, Benzyloxy, C_1-C_5 Alkylthio oder $-NR_8R_9$,
- R_8 Wasserstoff, C_1-C_5 Alkyl, Cyanoalkyl mit höchstens 5 Kohlenstoffatomen, Methoxy, Aethoxy oder C_3-C_5 Alkenyl,
- R_9 Wasserstoff, C_1-C_5 Alkyl oder C_3-C_5 Alkenyl, oder
- R_8 und R_9 zusammen mit dem sie bindenden Stickstoffatom einen 5- bis 6-gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglied enthaltenden, Heterocyclus,
- R_{10} C_1-C_5 Halogenalkoxy oder $-NR_8R_9$,
- R_{11} C_1-C_5 Alkyl welches substituiert ist durch Halogen, C_1-C_5 Alkoxy, $-S(O)_m C_1-C_5$ Alkyl, $-S(O)_m C_1-C_5$ Halogenalkyl oder C_2-C_5 Alkenyl welches gegebenenfalls durch einen der aufgezählten Reste substituiert ist,
- X Sauerstoff oder $-S(O)_m-$,
- m eine Zahl von Null, Eins oder Zwei,
- E die Methingruppe oder Stickstoff,
- R_a Wasserstoff, Halogen, C_1-C_5 Alkyl, C_1-C_5 Halogenalkyl, C_1-C_5 Alkoxy, C_1-C_5 Halogenalkoxy, C_1-C_5 Alkylthio, C_2-C_{10} Alkoxyalkyl oder C_2-C_{10} Alkoxyalkoxy,
- R_b dasselbe wie R_a oder eine Aminogruppe $-N \begin{matrix} R_c \\ R_d \end{matrix}$, worin
- R_c Wasserstoff, Methyl oder Aethyl und
- R_d Wasserstoff, Methyl, Aethyl oder Methoxy,
- bedeutet sowie die Salze dieser Verbindungen.

Unter Halogen ist im Rahmen der obigen Definition im allgemeinen Fluor, Chlor, Brom oder Jod zu verstehen. Bevorzugt sind Fluor und Chlor.

Beispiele für Alkyl sind Methyl, Aethyl, n-Propyl, i-Propyl oder die isomeren Butyle. Alkyl ist dabei selbst als Substituent oder als Teil eines anderen Substituenten wie beispielsweise Alkoxy oder Alkylthio zu verstehen. Bevorzugte Alkylreste sind jeweils unverzweigte Alkylketten, insbesondere aber Methyl und Aethyl.

In der Regel sind unter Alkenyl, Allyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Isobutenyl, Isopropenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl und 4-Pentenyl, insbesondere aber Allyl und 4-Pentenyl zu verstehen.

Unter Alkynyl versteht man im allgemeinen Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, Methylpropargyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl und 4-Pentinyl.

Die Heterocyclen, die unter die Definition des Restes A fallen, sind Thiophen, Furan, und Pyridin.

Die nach dem neuen erfindungsgemässen Verfahren herzustellenden Sulfonylharnstoffe sind z.B. in den US-Patenten 4 301 286 und 4 302 241, den publizierten europäischen Patentanmeldungen 23422, 44807 und 44808 oder der deutschen Offenlegungsschrift 2 715 786 mit ihren Eigenschaften beschrieben.

Bisher wurden diese Sulfonylharnstoffe entweder durch Umsetzung eines entsprechenden Sulfonylisocyanates mit einem entsprechenden Amin oder durch Umsetzung eines Sulfonylamides mit einem, vom jeweils zu verwendenden Amin abgeleiteten Carbaminsäureester, insbesondere einem Phenylcarbamat, hergestellt.

Die bekannten Verfahren sind insofern nachteilig, als entweder mit Isocyanat- oder Isothiocyanat-Derivaten gearbeitet werden muss, deren Handhabung wegen der grossen Reaktivität dieser Verbindungsklasse schwierig ist, oder bei der Synthese aus Phenylcarbamatem ökologisch belastende Nebenprodukte wie z.B. Phenole anfallen.

Dazu kommt, dass eine Reihe von ortho-substituierten Arylsulfonyl-
amiden schwer oder nicht herstellbar sind. Bei diesem Verfahren sind
Sulfonamide nicht Zwischenprodukte.

Es ist somit Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereit-
zustellen, das die Verwendung schlecht handhabbarer oder schwer her-
stellbarer Verbindungen und den Anfall von umweltbelastenden Neben-
produkten vermeidet.

Erfindungsgemäss wird somit vorgeschlagen, die herbiziden und den
Pflanzenwuchsregulierenden Sulfonylharnstoffe entsprechend der
Formel I gemäss einem neuen Verfahren herzustellen.

Das erfindungsgemässe Verfahren verläuft in mehreren Stufen. In der
ersten Stufe wird ein Sulfochlorid der Formel II



worin A die oben gegebene Bedeutung hat, in einem inerten Phasensystem
oder Lösungsmittel, in Gegenwart der mindestens äquimolaren Menge
einer Base als säurebindendes Mittel, bei einer Temperatur, die
zwischen 0 und 100°C liegt, mit einem Imidokohlensäureester der
Formel III



worin R_x C_1-C_5 Alkyl bedeutet, kondensiert, wobei ein Sulfonylimido-
Kohlensäurediester der Formel IV entsteht



worin A und R_x die oben gegebene Bedeutung haben.

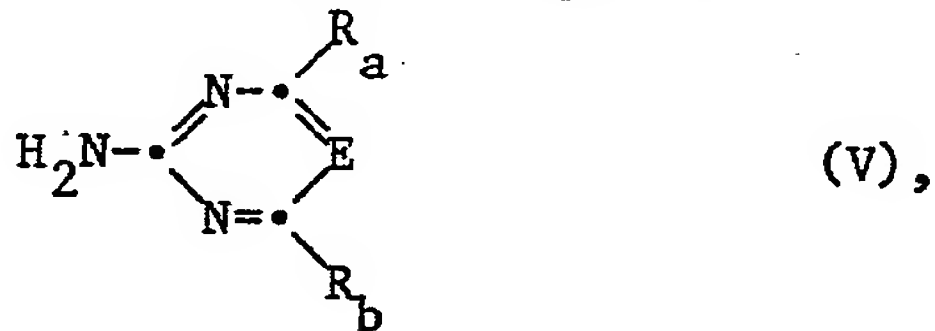
Die Imidokohlensäureester der Formel III sind bekannt, siehe z.B. Liebigs Ann. Chem. 287, 310 (1895) und Chem. Ber. 19, 862 (1886).

Einige N-Benzolsulfonylimid-Kohlensäureester entsprechend der Formel IV (diejenigen, worin A den Phenyl-, para Toly- oder para Chlor-phenylrest bedeutet) sind bekannt und wurden aus dem entsprechenden Benzolsulfonylamid hergestellt. (siehe Arch. Pharmaz. 300 (1967) 553, J. Org. Chem. 28 (1963) 2902 und Chem. Ber. 99 (1966) 2200.

Der erfindungsgemässe Syntheseweg ist neu und ermöglicht die Herstellung der Sulfonylimido-Kohlensäureester der Formel IV direkt aus dem Sulfonylchlorid unter Umgehung des Sulfonamides. Die erfindungsgemässen Sulfonylimido-Kohlensäureester der Formel IV sind neue Verbindungen.

Als Lösungsmittel kommen für diese Verfahrensstufe Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol; Aether wie Diäthyläther, Äthylen-glykoldimethyläther, Diäthylenglykoldimethyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan; Ketone wie Aceton, Äthylmethylketon und Cyclohexanon; Nitrile wie Acetonitril und Propionitril; und Dimethylsulfoxid. Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart von mindestens äquimolaren Mengen einer Base oder in einem mindestens molaren Ueberschuss des zu verwendenden Iminoderivates. Geeignete Basen sind Carbonate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Hydrogencarbonate wie Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat, Oxide wie Calcium- und Magnesiumoxid und tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triäthylamin, Chinuclidin, Chinolin, Pyridin und Tripropylamin. Mit Vorteil wird die Base im Ueberschuss eingesetzt. So werden pro Mol Sulfonylchlorid vorzugsweise 1 bis 5 Mol Base, insbesondere 1,1 bis 1,5 Mol, eingesetzt. Grössere Basenüberschüsse werden besonders dann verwendet, wenn die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt wird und die Base, vorzugsweise ein flüssiges tertiäres Amin, gleichzeitig als Reaktionsmedium dient. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 80°C.

In der zweiten Stufe des Verfahrens wird der aus der ersten Stufe erhaltene Sulfonylimido-Kohlensäurediester der Formel IV in einem inerten Lösungsmittel, in Gegenwart einer starken Base, bei einer Temperatur zwischen 0° und 100°C, mit einem 2-Aminopyrimidin oder einem 2-Amino-1,3,5-triazin der Formel V umgesetzt



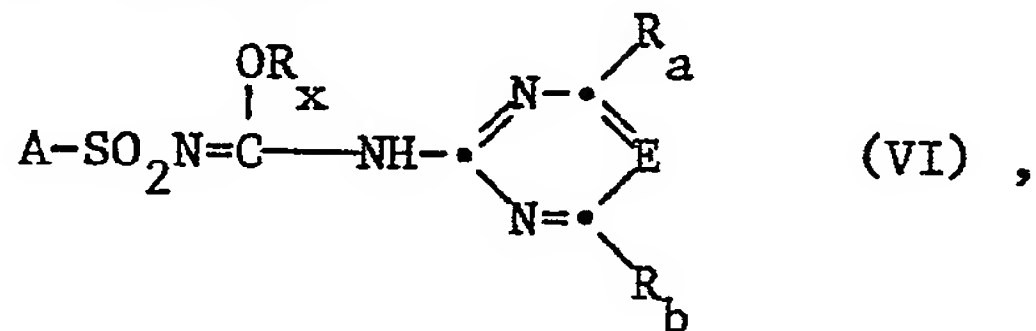
worin

E. R_a und R_b die oben gegebene Bedeutung haben. Dabei entsteht ein Sulfonylisoharnstoff.

Die Umsetzung des N-para Tolylsulfonylimido-Kohlensäurediäthylesters mit Pyrrolidin und n-Butylamin ist im J.Org.Chem.28 (1963) 2902 beschrieben.

Als Lösungsmittel kommen für diesen Verfahrensschritt z.B. Diäthyläther, Dipropyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran. Aethylen-glykoldimethyläther oder Diäthylenglykoldimethyläther in Frage. Als starke Basen werden Alkalimetallhydride, Alkalimetallalkoholate, Alkalimetallalkylate, z.B. Natriumhydrid, Kalium-*tert.* Butylat verwendet.

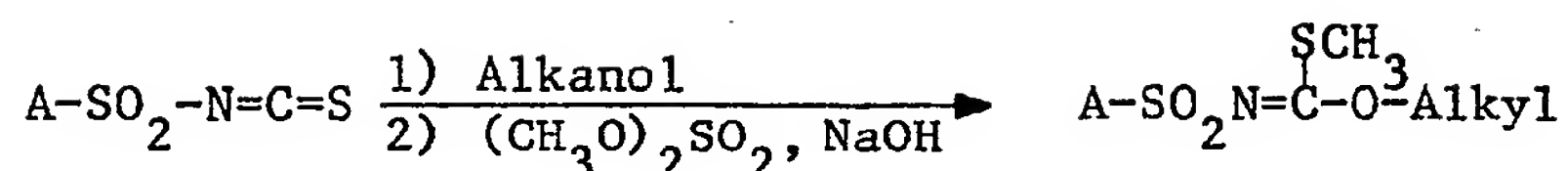
In der letzten Stufe wird schliesslich der aus der zweiten Stufe erhaltene Isoharnstoff der Formel VI



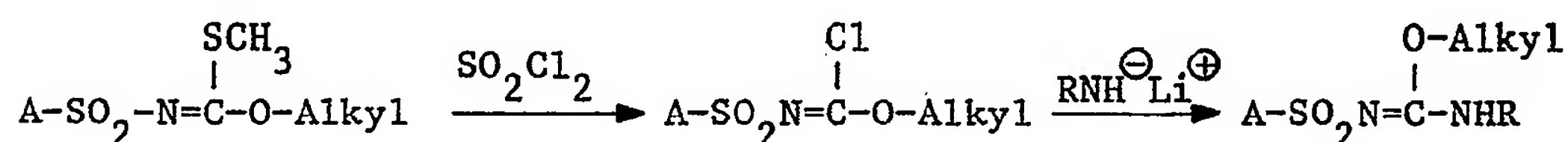
worin

A, E, R_a, R_b und R_x die oben gegebene Bedeutung haben, in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Halogenwasserstoffes und einer Temperatur von 0-100°C zum Sulfonylharnstoff der Formel I umgesetzt und diesen Harnstoff als solcher oder als Salz isoliert.

Als Halogenwasserstoffe kommen insbesondere Chlor- und Bromwasserstoff in Frage. Isoharnstoffe der Formel VI sind bekannt aus der EP-A-24 215. Sie werden hergestellt durch Alkylierung der entsprechenden Sulfonylharnstoffe oder sie können auch gemäss dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden:



Ein durch Umsetzen von Sulfonamid mit Schwefelkohlenstoff erhaltenes Sulfonylisothiocyanat wird zuerst mit einem Alkanol dann mit Dimethylsulfat und Natronlauge zum Thiomethylsulfonylimido-kohlensäureester umgesetzt, welcher dann mit Sulfonylchlorid zum Sulfonylimido-kohlensäureester-monochlorid und weiter mit dem Lithiumsalz eines Amines zum Isoharnstoff umgesetzt wird.



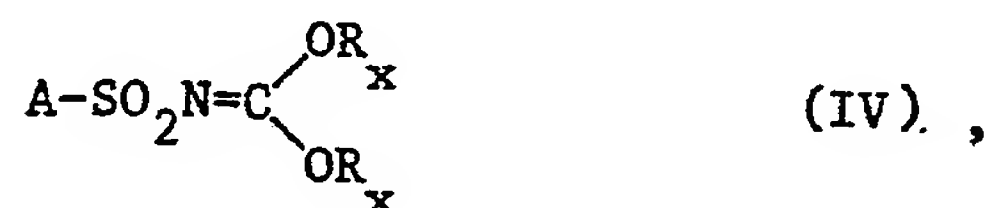
Diese Synthese ist wegen ihrer Abhängigkeit von Sulfonamiden als Ausgangsmaterial und wegen ihrer Aufwendigkeit für die Herstellung von Isoharnstoffen nicht leicht durchführbar. Zudem ist das dabei entstehende Methylthiochlorid aus ökologischen Gründen unerwünscht.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird so vorgegangen, dass man ein Sulfonylchlorid der Formel II mit dem Imidkohlensäurediäthylester in Gegenwart eines tertiären Amines in einem organischen Lösungsmittel reagieren lässt, den erhaltenen Sulfonylimidokohlensäureester der Formel IV durch Eindampfen der Mutterlauge isoliert und, falls nötig durch Chromatographie über eine Silikagelsäule reinigt und dann in einem ätherartigen Lösungsmittel in Gegenwart von Natriumhydrid oder Kalium-tert.-Butylat mit einem 2-Aminotriazinyl oder 2-Aminopyrimidin der Formel V reagieren lässt, den Sulfonyliso-harnstoff der Formel VI durch Eindampfen und Waschen mit verdünnter Säure isoliert und als Rohprodukt weiter durch Erwärmen in einem organischen Lösungsmittel mit Salzsäure bei 50°C zum Sulfonylharnstoff der Formel I umsetzt und diesen als solchen oder als Salz isoliert. Die Salzsäure kann je nachdem, ob das Lösungsmittel mit Wasser mischbar ist oder nicht, als wässrige Lösung oder gasförmig eingesetzt werden.

Die Ausgangsverbindungen der Formel II sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

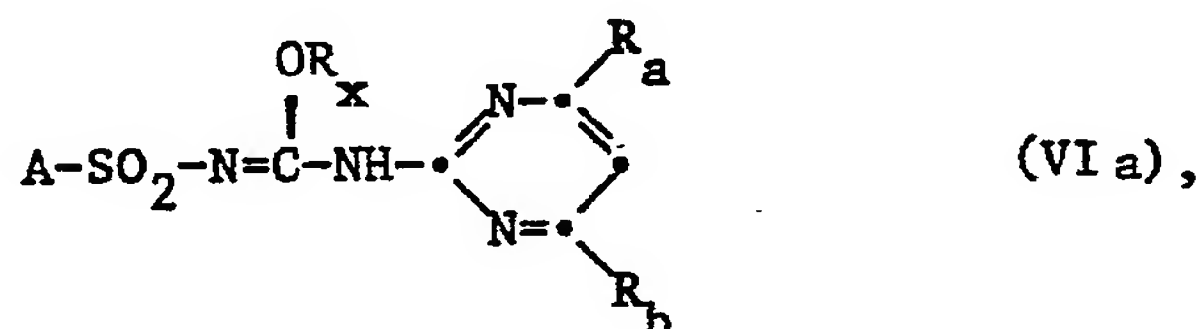
Die Sulfonylimidocarbonsäureester der Formel IV sowie gewisse Isoharnstoffe der Formel VI sind neu und wurden speziell zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens entwickelt. Sie bilden deshalb einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die neuen Sulfonylimido-kohlensäure-diester entsprechen der Formel IV

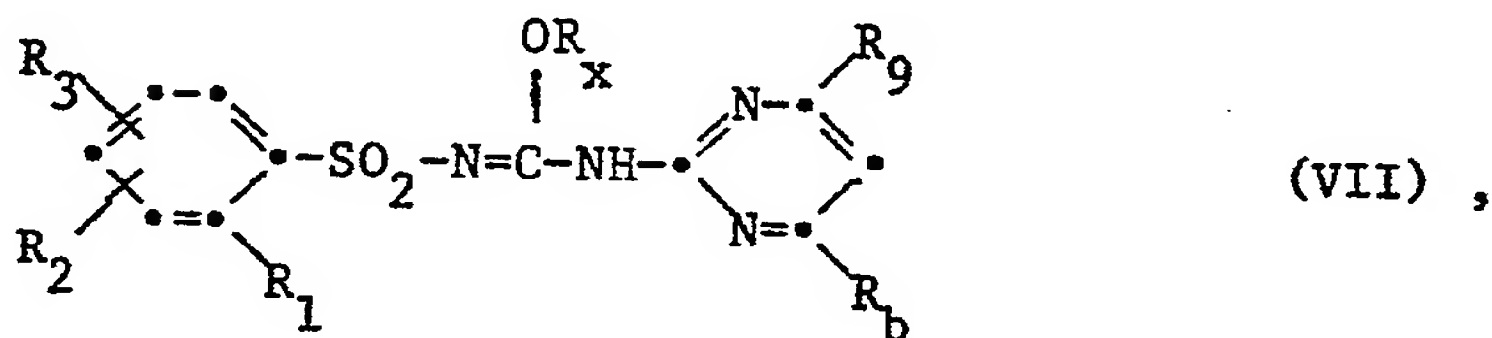


worin A die unter Formel I gegebene Bedeutung hat, R_1 aber nicht Wasserstoff seindarf, und R_x $\text{C}_1\text{-C}_5$ Alkyl bedeutet.

Neu sind diejenigen Sulfonylisoharnstoffe der Formel VIa



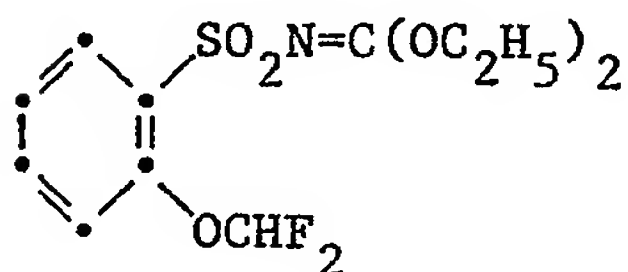
worin R_a den Difluormethoxyrest bedeutet während A, R_b und R_x die oben gegebene Bedeutung haben, sowie die Phenylsulfonylisoharnstoffe der Formel VII



worin R_1 einen Rest $-\text{XR}_{11}$ bedeutet während R_2 , R_3 , R_a , R_b , R_x und E die oben gegebene Bedeutung haben.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1: Herstellung von N-(2-Difluormethoxybenzolsulfonyl)-
imido-kohlensäure-diäthylester



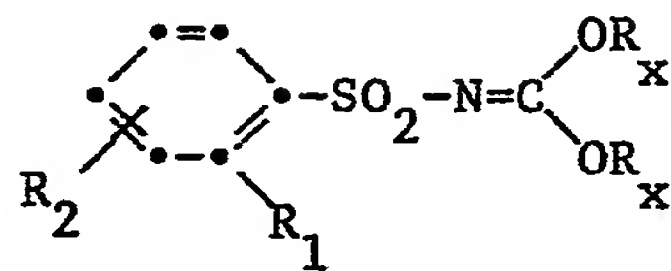
Smp. 80-81°C

Zu einer Lösung von 24,3 g (0,1 Mol) 2-Difluormethoxy-benzolsulfonylchlorid und 11,7 g (0,1 Mol) Imidokohlensäure-diäthylester in 70 ml Aceton werden unter Rühren bei Raumtemperatur 11,1 g (0,11 Mol) Triäthylamin getropft. Die Reaktion verläuft leicht exotherm. Man rührt einige Stunden bei Raumtemperatur und filtriert dann das Triäthylamin-Hydrochlorid ab. Die Mutterlauge wird eingedampft, das zurückbleibende Öl mittels Chloroform/Aether/Petroläther 3:3:2 an einer Silicagelsäule chromatographiert. Nach Verdampfen des Eluates verbleiben 23 g des obigen Esters, welcher kristallisiert (72% d.Th), Schmelzpunkt 80-81°C.

Analyse: Ber.	C 44,58%	H 4,68%	N 4,33%	S 9,92%	F 11,75%
Gef.	C 44,5%	H 4,6%	N 4,3%	S 10%	F 11,9%.

Analog zu diesem Beispiel werden folgende Benzolsulfonyl-imido-kohlensäureester erhalten:

Tabelle 1



R_1	R_2	R_x	physikalische Daten
$-\text{COOCH}_3$	H	C_2H_5	Smp: 92-94°C
$-\text{COOCH}_3$	H	CH_3	
$-\text{COOCH}_3$	H	C_4H_9	
$-\text{Cl}$	H	C_2H_5	Smp: 73-75°C
$-\text{Cl}$	H	CH_3	
$-\text{Cl}$	H	C_6H_{13}	
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	H	C_2H_5	
$-\text{CONH}_2$	H	C_2H_5	
$-\text{CONHCH}_3$	H	C_2H_5	
$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	H	C_2H_5	
$-\text{COH}$	H	C_2H_5	

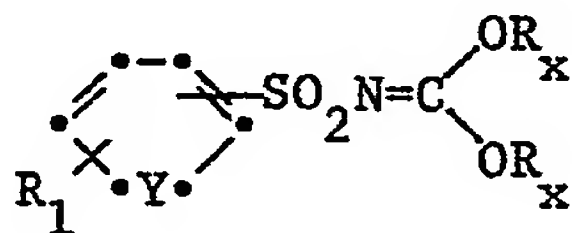
Tabelle 1 (Fortsetzung)

R_1	R_2	R_x	physikalische Daten
$-\text{COCH}_3$	H	C_2H_5	Smp: 78-80°C
$-\text{F}$	H	C_2H_5	
$-\text{Br}$	H	C_2H_5	
$-\text{C}\equiv\text{N}$	H	C_2H_5	
$-\text{NO}_2$	H	CH_3	
$-\text{NO}_2$	H	C_2H_5	
$-\text{CF}_3$	H	C_2H_5	
$-\text{CH}_3$	H	C_2H_5	
$-\text{OCH}_3$	H	C_2H_5	
$-\text{SCH}_3$	H	C_2H_5	
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	H	C_2H_5	
$-\text{SOCH}_3$	H	C_2H_5	
$-\text{SO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	C_2H_5	
$-\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7^{-n}$	H	C_2H_5	
$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	C_2H_5	
$-\text{OCHF}_2$	H	CH_3	Smp: 80-81°C
$-\text{OCHF}_2$	H	C_2H_5	
$-\text{OCF}_3$	H	C_2H_5	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	H	C_2H_5	
$-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$	H	C_2H_5	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$	H	C_2H_5	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	H	C_2H_5	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R_1	R_2	R_x	physikalische Daten
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	H	C_2H_5	Smp: 72-74°C
$-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	C_2H_5	
$-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	H	C_2H_5	
$-\text{SCHF}_2$	H	C_2H_5	
$-\text{OCHF}_2$	5- OCHF_2	C_2H_5	
$-\text{Cl}$	6- Cl	C_2H_5	
$-\text{OCH}_3$	5- OCH_3	C_2H_5	
$-\text{OCHF}_2$	6- Cl	C_2H_5	

Tabelle 2

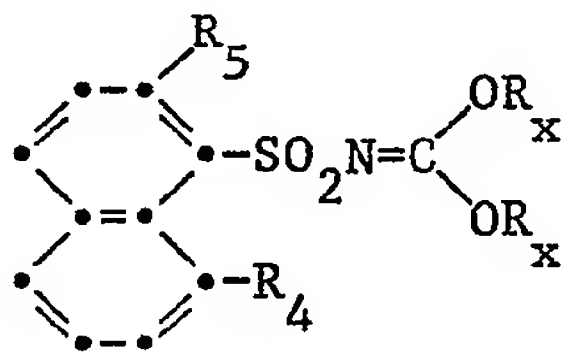


R_1	R_x	Y	Stellung der Sulfonylgruppe	phys. Daten
2- COOCH_3	C_2H_5	S	3	
3- COOCH_2	C_2H_5	S	2	
4- COOCH_3	C_2H_5	S	3	
2- NO_2	C_2H_5	S	3	
3- NO_2	C_2H_5	S	2	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

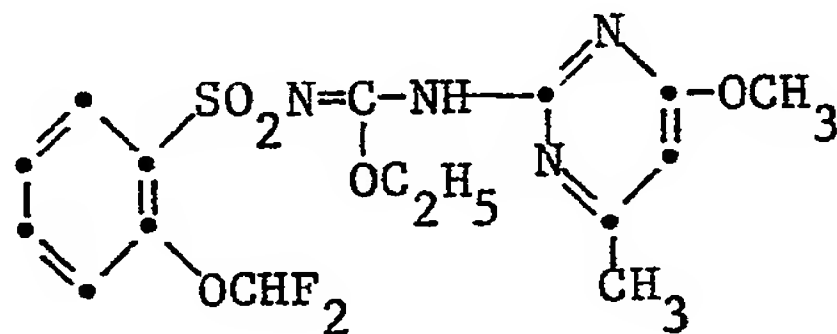
R_1	R_x	Y	Stellung der Sulfonylgruppe	phys. Daten
2-Cl	C_2H_5	S	3	
3-Cl	C_2H_5	S	2	
2-SO ₂ N(CH ₃) ₂	C_2H_5	S	3	
3-SO ₂ N(CH ₃) ₂	C_2H_5	S	2	
2-SO ₂ CH ₃	C_2H_5	S	3	
3-SO ₂ CH ₃	C_2H_5	S	2	
H	C_2H_5	O	2	
H	C_2H_5	C=N	2	
2-Cl	C_2H_5	C=N	3	
2-OCH ₃	C_2H_5	C=N	3	
2-F	C_2H_5	C=N	3	
2-SO ₂ CH ₃	C_2H_5	C=N	3	

Tabelle 3.



R_4	R_5	R_x	phys. Daten
H	H	C_2H_5	
Cl	H	C_2H_5	
Cl	Cl	C_2H_5	
CH ₃	H	C_2H_5	
CH ₃	Cl	C_2H_5	
OCH ₃	CH ₃	C_2H_5	

Beispiel 2: Herstellung von N-(2-Difluormethoxy-benzolsulfonyl)-N'-(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-O-äthyl-isoharnstoff



Zu einer Lösung von 11,2 g (0,1 Mol) Kalium-tert.-Butylat in 125 ml Tetrahydrofuran gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 13,9 g (0,1 Mol) 2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin. Man rührt während 2 Stunden bei Raumtemperatur und gibt dann 32,3 g (0,1 Mol) N-(2-Difluormethoxy-benzolsulfonyl)-imido-kohlensäurediäthylester (erhalten gemäss Beispiel 1) zu und rührt das Reaktionsgemisch während weiteren 20 Stunden. Dann wird eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure sauer gestellt. Die saure Lösung wird mit Äthylacetat extrahiert, die organischen Phasen gesammelt, getrocknet und eingedampft. Es bleibt ein fester Rückstand, der mit Äther aufgeschlämmt und dann abfiltriert wird. Man erhält so 34,5 g (83% der Theorie) des obigen Sulfonylisoharnstoffes, welcher bei 131-133°C schmilzt.

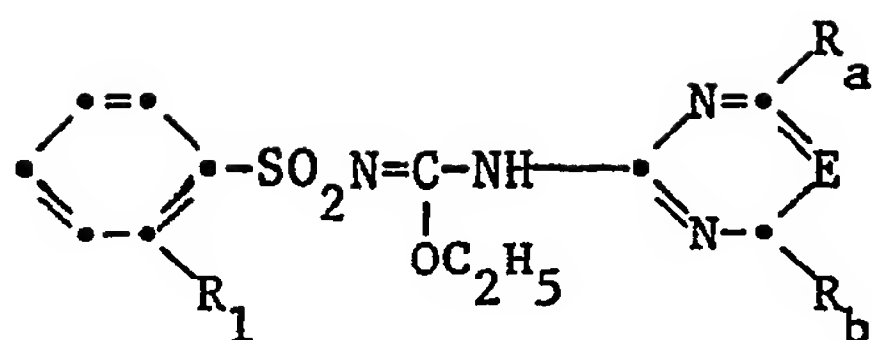
Analyse: Ber.	C 46,15%	H 4,36%	N 13,46%	S 7,70%	F 9,13%
Gef.	C 46,4%	H 4,4%	N 13,4%	S 7,7%	F 9,2%.

Analog zu diesem Beispiel werden folgende Isoharnstoffe erhalten:

0107624

- 15 -

Tabelle 4



R_1	R_a	R_b	E	physikalische Daten
$-COOCH_3$	$-OCHF_2$	$-CH_3$	CH	
$-COOCH_3$	$-OCHF_2$	$-OCH_3$	CH	
$-COOCH_3$	$-OCHF_2$	$-Cl$	CH	
$-COOCH_2$	$-OCHF_2$	$-N(CH_3)_2$	CH	
$-COOCH_3$	$-OCHF_2$	$-CHF_2$	CH	
$-COOCH_3$	$-OCHF_2$	$-CF_3$	CH	
$-OCHF_2$	$-CH_3$	$-OCH_3$	N	
$-OCHF_2$	$-OCH_3$	$-OCH_3$	N	Smp: 83-87°C
$-OCHF_2$	$-CH_3$	$-CH_3$	CH	Smp: 112-114°C
$-OCHF_2$	$-CH_3$	$-OCH_3$	CH	Smp: 131-133°C
$-OCHF_2$	$-OCHF_2$	$-CH_3$	CH	
$-OCHF_2$	$-OCHF_2$	$-OCH_3$	CH	
$-OCH_2CH_2OCH_2$	$-CH_3$	$-OCH_3$	N	
$-OCH_2CH_2OCH_3$	$-OCH_3$	$-OCH_3$	N	
$-OCH_2CH_2OCH_2$	$-CH_3$	$-CH_3$	CH	
$-OCH_2CH_2OCH_3$	$-CH_3$	$-OCH_3$	CH	
$-OCH_2CH_2OCH_3$	$-OCHF_2$	$-CH_3$	CH	
$-OCH_2CH_2OCH_3$	$-OCHF_2$	$-OCH_3$	CH	
$-SCHF_2$	$-CH_3$	$-OCH_3$	N	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

R_1	R_a	R_b	E	physikalische Daten
$-\text{SCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{SCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{SCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{SCHF}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{SCHF}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCCl}=\text{CHCl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

R_1	R_a	R_b	E	physikalische Daten
$-\text{OCH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCF}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	N	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OC}_2\text{F}_5$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{Cl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{Cl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{Cl}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	CH	Smp. 85-88°
$-\text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$	CH	Smp. 96-98°
$-\text{CONH}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{CONH}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{CONH}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{CONHCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	

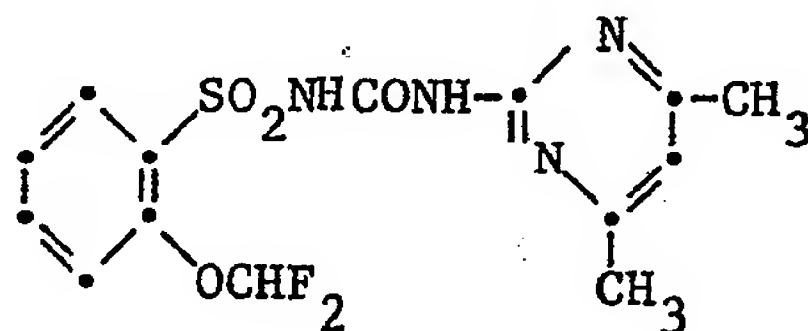
Tabelle 4 (Fortsetzung)

R_1	R_a	R_b	E	physikalische Daten
$-\text{CONHCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{CONHCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{NO}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{NO}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{NO}_2$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{CF}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{CF}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{CF}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{SCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{SCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{SCH}_3$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	
$-\text{SC}_3\text{H}_7\text{-n}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{OCH}_3$	CH	
$-\text{SC}_3\text{H}_7\text{-n}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CH	
$-\text{SC}_3\text{H}_7\text{-n}$	$-\text{OCHF}_2$	$-\text{CH}_3$	CH	

0107624

- 19 -

Beispiel 3: Herstellung von N-(2-Difluormethyl-benzolsulfonyl)-N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff



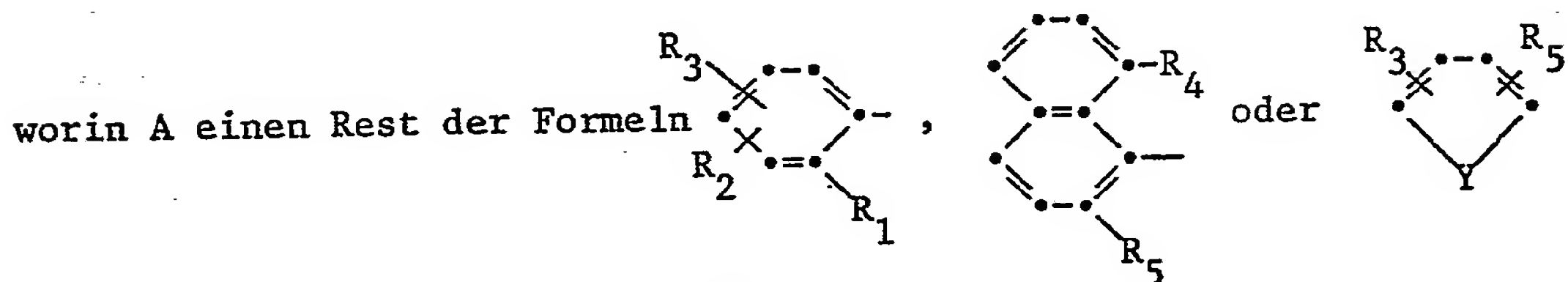
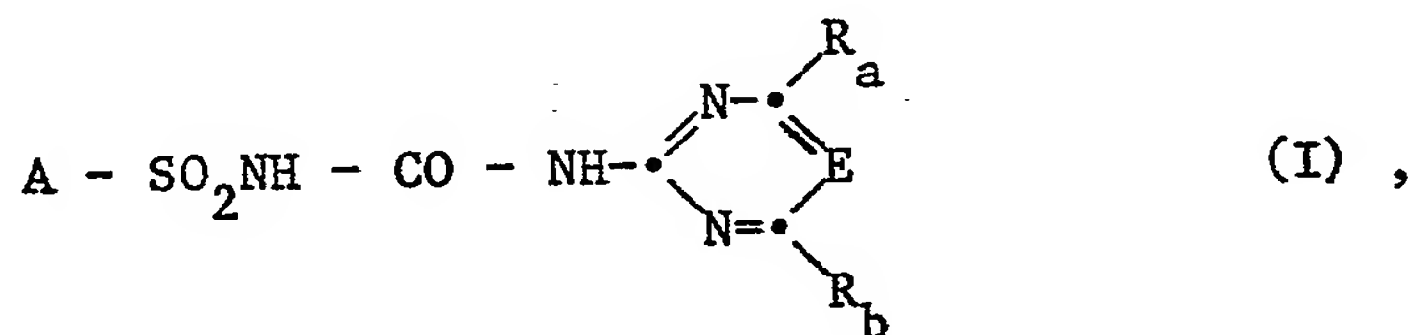
Zu einer Lösung von 10 g Chlorwasserstoff in 100 ml Dioxan gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 8,0 g (0,02 Mol) N-(2-Difluormethoxybenzolsulfonyl)-N'-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-O-äthyl-isoharnstoff (erhalten gemäss Beispiel 2). Das Reaktionsgemisch wird dann bei 50°C während 12 Stunden gerührt. Dann dampft man ein, schlämmt die zurückbleibende feste Masse mit Wasser auf und filtriert. Man erhält so 7,2 g (97% d.Th.) des obigen Harnstoffes vom Schmelzpunkt 190-195°C.

Analyse: Ber.	C 45,16%	H 3,79%	N 15,05%	S 8,61%	F 10,21%
Gef.	C 44,8%	H 3,9%	N 15%	S 8,6%	F 10,2%.

Gemäss diesem Beispiel können die Isoharnstoffe der Tabelle 4 umgesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen und den Pflanzenwuchsregulierenden Sulfonylharnstoffen der Formel I



Y Sauerstoff, Schwefel oder $\overset{R_6}{\underset{|}{C=N-}}$,

R_1 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Trifluormethyl, C_1-C_5 Alkyl, C_1-C_5 Alkoxy, $-COR_7$, $-S(O)_m C_1-C_5$ Alkyl, $-SO_2 R_{10}$ oder XR_{11} , $-OSO_2 C_1-C_5$ Alkyl,

R_2 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, C_1-C_5 Alkyl, C_1-C_5 Alkoxy, Trifluormethyl, C_1-C_5 Halogenalkoxy oder $-COR_7$,

R_3 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Methoxy oder Trifluormethyl,

R_4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_1-C_5 Alkyl, Methoxy, $-COR_7$ oder $-SO_2 NR_8 R_9$,

R_5 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, C_1-C_5 Alkyl, C_1-C_5 Alkoxy, Trifluormethyl, $-S(O)_m C_1-C_5$ Alkyl, $-COR_7$, $-SO_2 NR_8 R_9$,

R_6 Wasserstoff, Fluor, Methyl, Methoxy,

R_7 Wasserstoff, C_1-C_5 Alkyl, C_1-C_5 Halogenalkyl, C_1-C_5 Alkoxy, C_1-C_5 Halogenalkoxy, C_2-C_{10} Alkoxyalkoxy, C_3-C_5 Alkenyloxy, C_3-C_5 Alkinyloxy, Phenoxy, Benzyloxy, C_1-C_5 Alkylthio oder $-NR_8 R_9$,

R_8 Wasserstoff, C_1-C_5 Alkyl, Cyanoalkyl mit höchstens 5 Kohlenstoffatomen, Methoxy, Aethoxy oder C_3-C_5 Alkenyl,

R_9 Wasserstoff, C_1-C_5 Alkyl oder C_3-C_5 Alkenyl, oder

R_8 und R_9 zusammen mit dem sie bindenden Stickstoffatom einen 5- bis 6-gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglied enthaltenden Heterocyclus,

R_{10} C_1-C_5 Halogenalkoxy oder $-NR_8R_9$,

R_{11} C_1-C_5 Alkyl, welches substituiert ist durch Halogen, C_1-C_5 Alkoxy, $-S(O)_m C_1-C_5$ Alkyl, $-S(O)_m C_1-C_5$ Halogenalkyl oder C_2-C_5 Alkenyl welches gegebenenfalls durch einen der obigen Reste substituiert ist,

X Sauerstoff oder $-S(O)_m-$,

m eine Zahl Null, Eins oder Zwei,

E die Methingruppe oder Stickstoff,

R_a Wasserstoff, Halogen, C_1-C_5 Alkyl, C_1-C_5 Halogenalkyl, C_1-C_4 Alkoxy, C_1-C_5 Halogenalkoxy, C_1-C_5 Alkylthio, C_2-C_{10} Alkoxyalkyl oder C_2-C_{10} Alkoxyalkoxy,

R_b dasselbe wie R_a oder eine Aminogruppe $-N \begin{smallmatrix} R_c \\ R_d \end{smallmatrix}$, worin

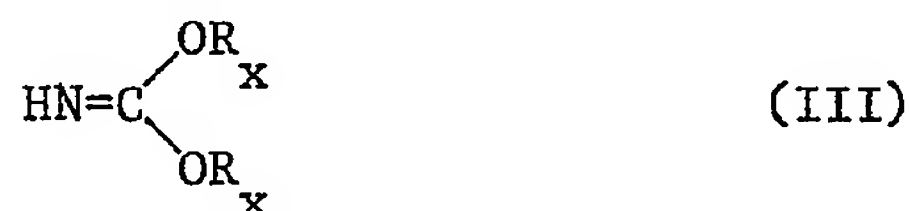
R_c Wasserstoff, Methyl oder Aethyl und

R_d Wasserstoff, Methyl, Aethyl oder Methoxy,

bedeutet, sowie die Salze dieser Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Sulfonylchlorid der Formel II



worin A die oben gegebene Bedeutung hat, in einem inerten Phasensystem oder organischen Lösungsmittel, in Gegenwart der mindestens äquimolaren Menge einer Base als säurebindendes Mittel, bei einer Temperatur von 0° bis $100^\circ C$, mit einem Imidokohlensäureester der Formel III



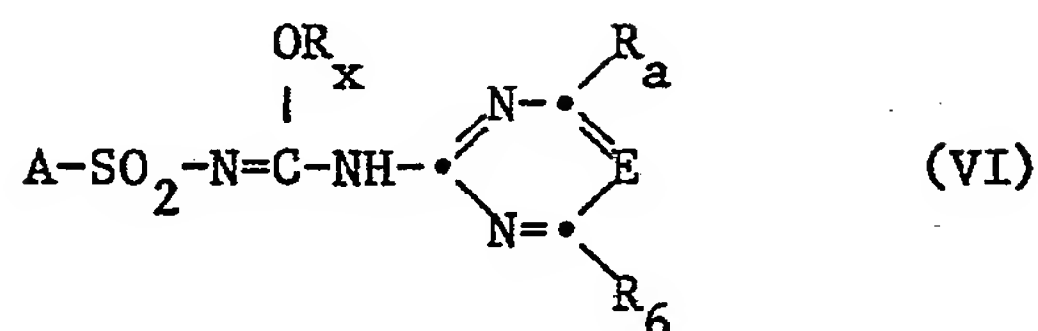
worin R_x C_1-C_5 Alkyl bedeutet, kondensiert, den entstandenen Sulfonylimidokohlensäurediester der Formel IV isoliert



und ihn dann in einem inerten Lösungsmittel, in Gegenwart einer starken Base, bei einer Temperatur zwischen 0° und $100^\circ C$ mit einem 2-Aminopyridin oder 2-Aminotriazin der Formel V



zu einem Sulfonylisoharnstoff der Formel VI



umsetzt und diesen anschliessend in Gegenwart eines Halogenwasserstoffes in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur von 0 - 100°C in einen Sulfonylharnstoff der Formel I überführt und diesen als solchen oder als Salz isoliert, wobei in den Formeln II-VI A, E, R_a, R_b und R_x die oben gegebene Bedeutung haben.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Sulfonylchlorid der Formel II



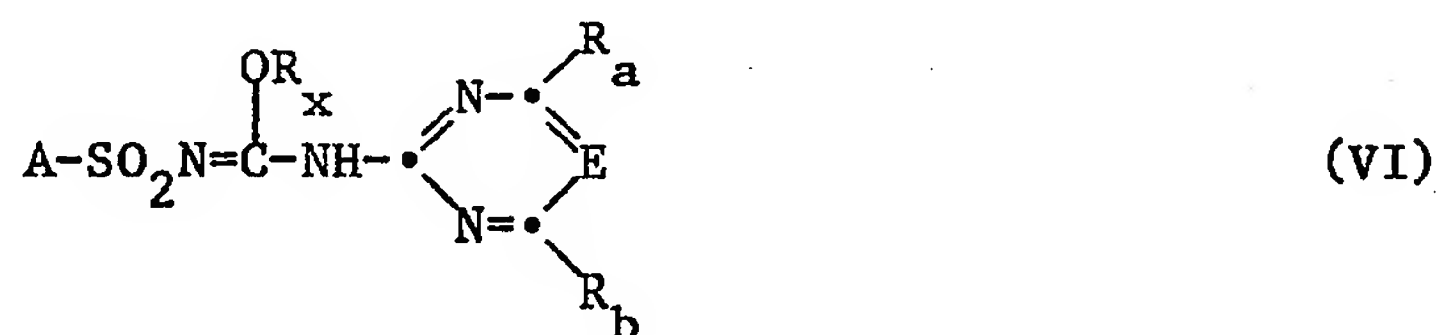
worin A die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, in einem inerten Phasensystem oder organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines tertiärenamins mit Imidokohlensäure-diäthylester reagieren lässt, den erhaltenen Sulfonylimido-Kohlensäure der Formel IV



worin A und R_x die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, in einem wasserfreien Lösungsmittel mit Natriumhydrid oder Kalium-tert.-Butylat und einem 2-Aminopyrimidin oder 2-Aminotriazin der Formel V reagieren lässt



worin E, R_a und R_b die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, den erhaltenen Sulfonylisoharnstoff der Formel VI



worin A, E, R_a, R_b und R_x die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, in einem organischen Lösungsmittel mit Salzsäure bei 50°C zum Sulfonylharnstoff der Formel I, Anspruch 1 umgesetzt und diesen als solchen oder als Salz isoliert.

3. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzungen der Verbindungen II und III einem inerten Phasengemisch oder organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Triäthylamin vorgenommen wird.

4. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Verbindungen IV und V in einem wasserfreien Lösungsmittel in Gegenwart von Kalium-tert. Butylat oder Natriumhydrid vorgenommen wird.

5. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Sulfonylisoharnstoffes der Formel VI mit 10%iger Salzsäure in Dioxan-Lösung bei 50°C vorgenommen wird.

6. Als Zwischenprodukte im Verfahren des Anspruches 1 die neuen Sulfonylimido-Kohlensäure-diester der Formel IV



worin A die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat aber R₁ nicht Wasserstoff sein darf und R_x C₁-C₅ Alkyl bedeutet.

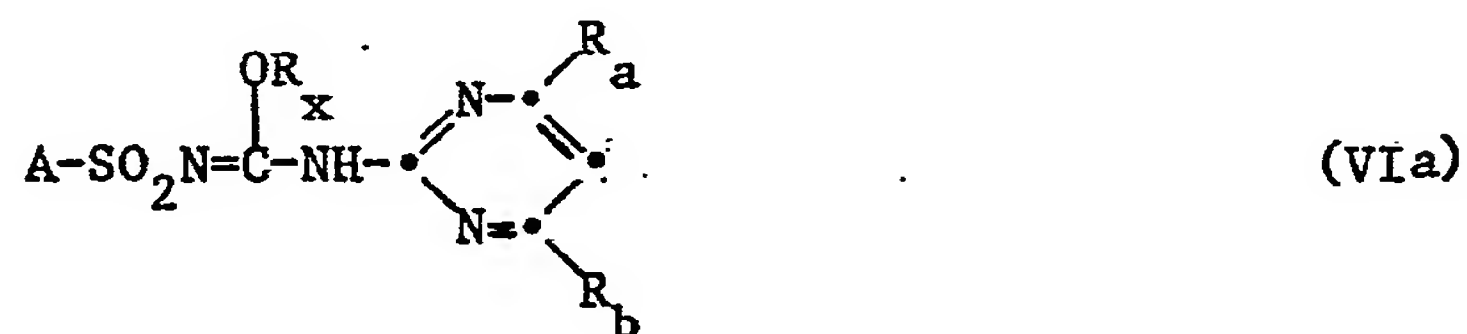
7. N-(2-Difluormethoxybenzolsulfonyl)-imidokohlensäurediäthylester
gemäss Anspruch 6.

8. N-(2-Chlorbenzolsulfonyl)-imidokohlensäurediäthylester gemäss
Anspruch 6.

9. N-(2-Methoxycarbonyl-benzolsulfonyl)-imidokohlensäurediäthylester
gemäss Anspruch 6.

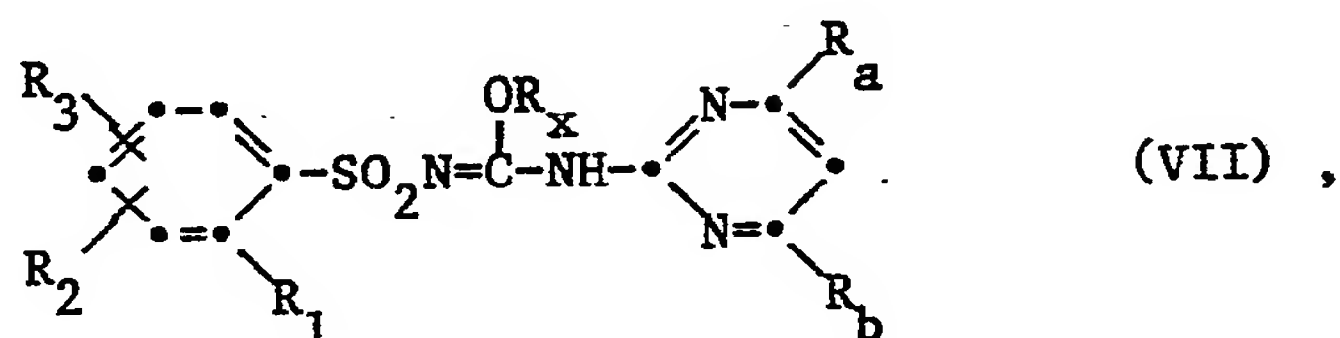
10. N-(Difluormethylthio-benzolsulfonyl)-imidokohlensäurediäthylester
gemäss Anspruch 6.

11. Als Zwischenprodukt im Verfahren des Anspruches 1 die neuen
Sulfonylisoharnstoffe der Formel VIa



worin R_a den Difluormethoxyrest und A, R_b und R_x die im Anspruch 1
gegebene Bedeutung haben.

12. Als Zwischenprodukte im Verfahren des Anspruches 1 die neuen
lsulfonylisoharnstoffe der Formel VII



worin R_1 einen Rest XR_{11} bedeutet während R_2 , R_3 , R_a , R_b und
 R_x die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0107624

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 83810482.6
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A,D	EP - A1 - O 024 215 (DU PONT) * Seite 7, Zeilen 19-32 * --	1,11,12	C 07 D 239/42 C 07 D 239/47 C 07 D 251/46
A,D	US - A - 4 302 241 (LEVITT) * Ansprüche * --	1	C 07 C 143/78 C 07 C 149/443//
A,D	EP - A(2+3) - O 044 808 (CIBA-GEIGY) * Zusammenfassung * --	1	A 01 N 47/36
A,D	EP - A(2+3) - O 044 807 (CIBA-GEIGY) * Zusammenfassung * --	1	
A,D	EP - A2 - O 023 422 (DU PONT) * Ansprüche * --	1	
A	DE - B - 1 215 143 (BAYER) * Spalte 1 * -----	1,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 27-01-1984	Prüfer LUX
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	